

AP

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2263501 C2

⑥ Int. Cl. 3:
G02B 3/00

⑳ Aktenzeichen: P 22 63 501.4-51
㉑ Anmeldetag: 27. 12. 72
㉒ Offenlegungstag: 5. 7. 73
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 25. 8. 83

DE 2263501 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③ Unionspriorität: ③② ③③ ③④
25.12.71 JP P3143-72

⑦③ Patentinhaber:
Nippon Selfoc Co., Ltd., Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Gernhardt, C.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦⑤ Erfinder:

Nishizawa, Koichi, Itami, Hyogo, JP; Toyama,
Minoru, Amagasaki, Hyogo, JP; Matsushita, Kazuo,
Kobe, Hyogo, JP

⑦⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 10 13 358

⑦⑦ Glaslinsen mit verringerter chromatischer Aberration

DE 2263501 C2

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer
Int. Cl.

2263501

G 02 D 3/00

Voröffentlichungstag: 25 August 1983

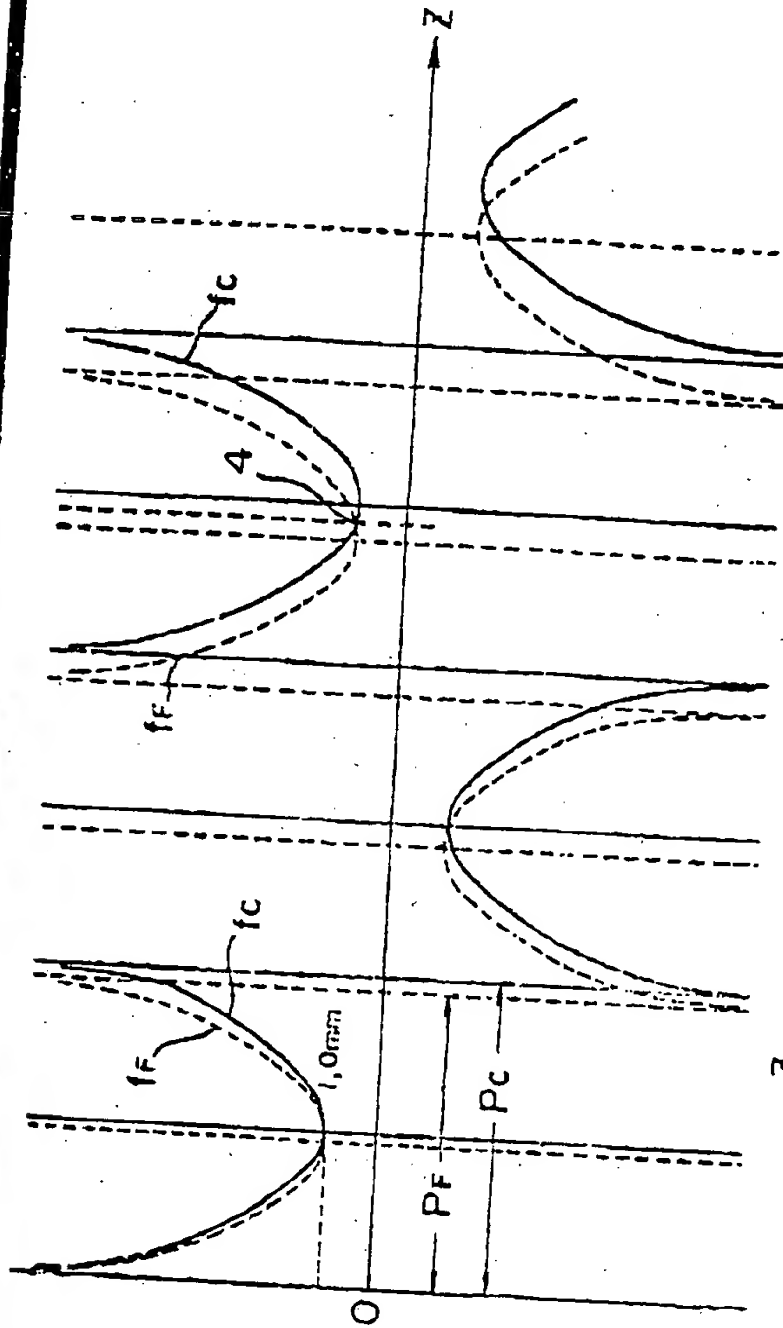


Fig. 1

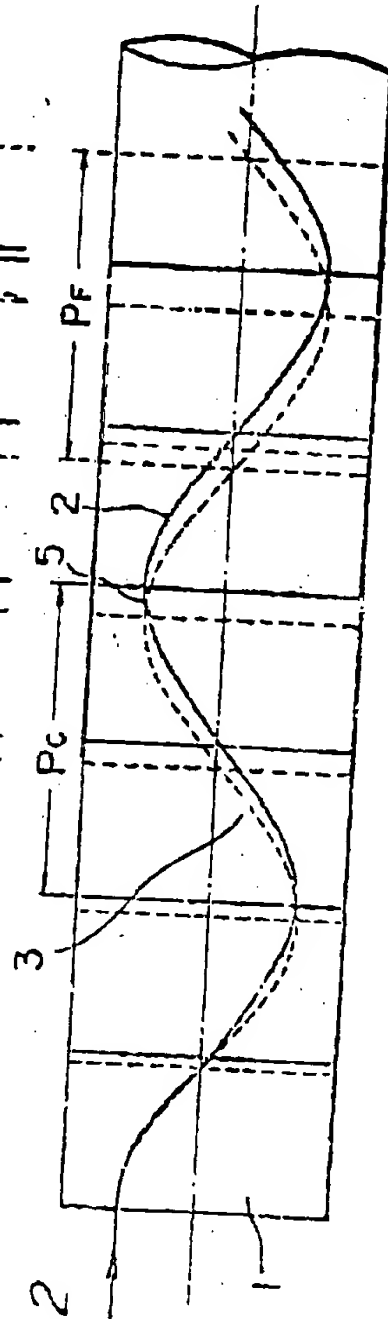


Fig. 2

22 63 501

Patentansprüche:

1. Glaslinse mit verringerter chromatischer Aberration und einem solchen Gradienten des Brechungsindex, daß der Brechungsindex durch die folgende Gleichung angegeben ist

$$N = N_0(1 - ar^2)$$

worin N den Brechungsindex in einem Abstand r von der Zentralachse der Linse im Querschnitt senkrecht zur Zentralachse, N_0 den Brechungsindex an der Zentralachse und a eine positive von der Wellenlänge abhängige Konstante angeben, wobei die Glaslinse einen Durchmesser von 0,2 bis 5 mm besitzt und die Differenz zwischen dem Brechungsindex der Umfangsoberfläche der Linse und dem Wert N_0 mindestens 0,003 beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Glaslinse an der Zentralachse 2 bis 50 Mol-% Ca_2O , 30 bis 98 Mol-% SiO_2 und 0 bis 30 Mol-% B_2O_3 mit der Maßgabe beträgt, daß $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ den Wert von 50 bis 98 Mol-% hat, und der andere Teil der Glaslinse eine solche Zusammensetzung besitzt, daß das Cäsium in der Masse mit mindestens einem der Metalle Natrium, Calcium, Lithium und Rubidium ionenaustauscht ist und die Konzentration der Cäsiumionen und der Metallionen in der Linse jeweils von der Zentralachse der Linse zu ihrer Umfangsoberfläche unter Ausbildung des Brechungsindexgradienten zunimmt und der Wert $\Delta P/P$ weniger als 0,05 beträgt, worin P den Wert n/P_0 bei der Wellenlänge der Differenz zwischen P für die G-Linie und P für die F-Linie an gibt.

2. Glaslinse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas weiterhin an der Zentralachse der Linse 0 bis 30 Mol-% jeweils an Na_2O , K_2O und Rb_2O und 0 bis 10 Mol-% Li_2O mit der Maßgabe enthält, daß der Gesamtanteil von $\text{Ca}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 2 bis 50 Mol-% beträgt, das Glas weiterhin 0 bis 20 Mol-% mindestens eines der Bestandteile ZnO , CaO und MgO und weiterhin 0 bis 10 Mol-% mindestens eines der Bestandteile PbO , BaO , Al_2O_3 und La_2O_3 enthält.

3. Glaslinse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Glaslinse an ihrer Zentralachse 2 bis 15 Mol-% Ca_2O , 45 bis 85 Mol-% SiO_2 und 0 bis 30 Mol-% B_2O_3 beträgt, wobei der Gesamtanteil an $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 55 bis 90 Mol-% ist, sowie 0 bis 30 Mol-% jeweils an Na_2O , K_2O und Rb_2O , 0 bis 10 Mol-% an Li_2O , wobei der Gesamtanteil an $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ einen Wert von 2 bis 40 Mol-% hat und der Gesamtanteil an $\text{Ca}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ einen Wert von 4 bis 50 Mol-% beträgt, und 2 bis 20 Mol-% mindestens eines der Bestandteile ZnO , CaO , MgO , PbO , BaO , Al_2O_3 und La_2O_3 beträgt.

4. Glaslinse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung an der Zentralachse 3 bis 7 Mol-% Ca_2O , 55 bis 75 Mol-% SiO_2 , einen Gesamtbeitrag von mindestens einem der Bestandteile Na_2O und K_2O von 12 bis 25 Mol-%, ZnO in einer Menge von 4 bis 10 Mol-% umfaßt, wobei der Gesamtanteil an $\text{Ca}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{ZnO}$ mindestens 95 Mol-% beträgt, Rest andere Bestandteile.

2

Die Erfindung befaßt sich mit Glaslinsen mit verringerter chromatischer Aberration und einer solchen Refraktionsindexverteilung, daß der Refraktionsindex allmählich etwa im Verhältnis zum Quadrat des Abstandes von der optischen Achse abnimmt.

Es ist bekannt, daß ein transparenter Körper mit einer solchen Refraktionsindexverteilung, daß der Refraktionsindex allmählich etwa im Verhältnis zum Quadrat des Abstandes von der optischen Achse abnimmt, eine Linsenwirkung besitzt. In der deutschen Patentschrift 19 13 358 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Linse mit einer derartigen Refraktionsindexverteilung beschrieben, wonach ein Thallium-haltiger Glasaufschmelz oder dergleichen Fasern in ein alkalihaltiges Salz zum Zweck des Ionenaustausches zwischen den Thalliumionen und den Alkalitionen eingetaucht wird. Da diese Linse einen großen Refraktionsindexgradienten besitzt, ist sie zur Anwendung in den Übertragungswegen für monochromatisches Licht, beispielsweise Laserstrahlen, geeignet. Jedoch zeigt sie eine große chromatische Aberration und ist zur Anwendung als optische Bildübertragungs-linse unter Anwendung von nicht-monochromatischem Licht oder weißem Licht ungeeignet.

Linzen mit einer solchen Refraktionsindexverteilung, daß der Refraktionsindex allmählich etwa im Verhältnis des Quadrates des Abstandes von der optischen Achse, was nachfolgend einfach als »Linse« bezeichnet wird, abnimmt, haben einen Refraktionsindex entsprechend der folgenden Gleichung:

$$N = N_0(1 - ar^2)$$

(1)

worin N_0 der Refraktionsindex an der optischen Achse, r der Abstand von der optischen Achse, a eine positive Konstante und n den Refraktionsindex im Abstand r bedeuten.

Diese Linse hat einen Brennpunktstand f entsprechend der folgenden Gleichung:

$$f = \frac{1}{N_0 \sqrt{2a} \sin(\sqrt{2a} Z)}$$

(2)

worin Z die Länge der Linse in Richtung der optischen Achse darstellt, sowie einen Hauptebenen-Abstand h (Abstand zwischen der Hauptebene und der Endebene der Linse) entsprechend der folgenden Gleichung

$$h = \frac{1}{N_0 \sqrt{2a}} \tan \frac{aZ}{\sqrt{2a}}$$

(3)

Die chromatische Aberration der Linse wird durch die Tatsache verursacht, daß, da N_0 und a sich entsprechend der Wellenlänge des Lichtes unterscheiden, der Brennpunktstand f entsprechend der Gleichung (2) und der Hauptebenen-Abstand h entsprechend der Gleichung (3) unterschiedliche Werte entsprechend der Wellenlänge des Lichtes besitzen. Die chromatische Aberration kann in eine chromatische Längsaberration und eine chromatische Seitaberration unterteilt werden. Die chromatische Längsaberration läßt sich durch Δf angeben, worin Δf die Differenz des Brennpunktstandes zwischen zwei Lichtern unterschiedlicher Wellenlänge angibt, beispielsweise $\Delta f = f_1 - f_2$, worin f_1 der Brennpunktstand für die G-Linie (Wellenlänge 656 nm) des Fraunhofer Lichtes und f_2 der Brennpunktstand für die F-Linie (Wellenlänge 486 nm) ist. Andererseits kann die chromatische Seitaberration als $\Delta(h - hf)/h$ definiert werden, worin

22 63 501

3
 $f-h$ der durch Subtraktion des Hauptebenen Abstandes von dem Brennpunkt Abstand erhaltene Wert ist; d.h. dies gibt den Abstand von der Endebene der Linse bis zum Brennpunkt an und $\Delta(f-h)$ ist der Abstand in $f-h$ zwischen zwei Lichtern von unterschiedlichen Wellenlängen (C-Linie und F-Linie).

Das Ausmaß der chromatischen Längs- und Seitaberrationen der Linse variiert periodisch mit der Länge Z der Linse in Richtung ihrer optischen Achse. Dies wird anhand einer spezifischen Ausführungsform unter Bezug auf die Fig. 1 und 2 erläutert.

Die Fig. 1 stellt ein Diagramm dar, das die Varioration des Brennpunkt Abstandes f der vorstehend angegebenen Linse für die C-Linie und F-Linie entsprechend der Länge Z der Linse zeigt. Diese Linse wird beispielsweise mit einem Glasstab mit einem Durchmesser von etwa 1 mm aus 33 Mol-% TiO_2 , 70,3 Mol-% SiO_2 , 17,0 Mol-% Na_2O und 9,4 Mol-% PbO in einem Kalkumhüllbad, das bei etwa 460°C gehalten ist, während etwa 170 Stunden hergestellt. Die Fig. 2 zeigt ein Diagramm, das die Wege der C-Linie und der F-Linie zeigt, welche senkrecht auf die Endebene der Linse gefallen sind.

Aus Gleichung (2) läßt sich selbstverständlich erwarten, daß der Wert des Brennpunkt Abstandes f periodisch mit der Länge der Linse

$$\left(\frac{2\pi}{\sqrt{2}a} \right)$$

bei einer Periode variiert. Dieser Gesichtspunkt ist in Fig. 1 dargestellt. Anschließend wird der Wert

$$\frac{2\pi}{\sqrt{2}a}$$

mit 2π angegeben, d. h.

$$P = \frac{\pi}{\sqrt{2}a}$$

Da der Wert a in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts der C-Linie und dem Licht der F-Linie variiert, unterscheidet sich der Wert P für das C-Linienlicht von demjenigen für das F-Linienlicht. Es werden hier die P -Werte für das C-Linienlicht und das F-Linienlicht jeweils als P_C bzw. P_F angegeben. Weiterhin wird als Anzeige des durchschnittlichen P -Wertes für sichtbare Lichtstrahlen der P -Wert der D-Linie (Wellenlänge 589 nm) der Fraunhofer-Strahlen angewandt und mit P bezeichnet. Im allgemeinen werden bei optischen Parametern, die mit der Wellenlänge variieren, die Werte der D-Linie als Durchschnittswert für die sichtbaren Strahlen angenommen. Wie vorstehend angegeben, differiert jedoch der Wert a in Abhängigkeit von dem C-Linienlicht und dem F-Linienlicht. Deshalb variieren die Kurven des Brennpunkt Abstandes f für das C-Linienlicht und des Brennpunkt Abstandes f_f für das F-Linienlicht periodisch mit einer Periode von $2 P_C$ bzw. $2 P_F$. Infolgedessen tritt eine Abweichung zwischen der Kurve für f und der Kurve für f_f auf, wie aus Fig. 1 ersichtlich. In der Fig. 1 sind die Werte $P_C = 4,63$ mm und $P_F = 4,33$ m. Der Wert P für die D-Linie beträgt 4,60 mm.

Die Fig. 2 zeigt die Wege des Lichtes 2 (C-Linienkomponente) und des Lichtes 3 (F-Linienkomponente), wenn weißes Licht senkrecht auf die Endebene der Linse 1 fällt, wie durch einen Pfeil gezeigt.

Das C-Linienlicht 2 und das F-Linienlicht 3 laufen in

4
 Form einer Sinuswelle durch die Linse mit einer Periode von $2 P_C$ bzw. $2 P_F$. Falls die Länge der Linse entsprechend der Stelle (beispielsweise Stelle 4) gewählt wird, wo die Kurve f und die Kurve f_f einander gemäß Fig. 1 schneiden, werden die Werte f und f_f der Linse gleich. Wie jedoch aus Fig. 2 ersichtlich, entspricht die Stelle des Lichtes der C-Linie, die aus der Endebene der Linse austritt, nicht derjenigen des F-Linienlichtes. Anders ausgedrückt ergibt sich hiernaus, daß, obwohl die chromatische Längsaberration der Linse bei einer Länge entsprechend der Stelle 4 praktisch 0 ist, deren chromatische Seitaberration beträchtlich groß ist. Falls weiterhin eine Linse betrachtet wird, die hinsichtlich der Stelle geschnitten ist, beispielsweise Stelle 3, wo das C-Linienlicht und das F-Linienlicht einander in der Endebene überschneiden, ist die Seitaberration dieser Linse 0. Jedoch wird die Längsaberration derselben nicht 0. Dies bedeutet, daß entweder die chromatische Längs- oder die chromatische Seitaberration einer Linse durch geeignete Wahl der Länge der Linse entfernt werden kann, daß es jedoch unmöglich ist, beide Werte hiervon auf 0 zu bringen. Deshalb kann ein Verfahren, das auf der Wahl der Länge der Linse beruht, nicht zu einer vollständigen Lösung des Problems der chromatischen Aberration führen.

Es ergibt sich klar aus den Fig. 1 und 2, daß die chromatische Längs- und Seitaberration größer bei einer größeren Abweichung der Kurven von dem Brennpunkt Abstand für das C-Linienlicht und das F-Linienlicht wird und eine größere Abweichung der die Lichtwege angehenden Kurven erhalten wird. Um deshalb die chromatischen Längs- und Seitaberrationen zu verringern, ist es notwendig, die Abweichungen der Kurven in den Fig. 1 und 2 auf ein Minimum zu bringen. Falls die Differenz zwischen P_C und P_F den Wert ΔP hat, d. h. $\Delta P = P_C - P_F$, dann wird die chromatische Aberration einer Linse einer gegebenen Länge kleiner, wenn der Absolutwert von $\Delta P/P$ abnimmt. Weiterhin zeigt sich eine Neigung, daß die chromatische Aberration einer Linse mit größerer Länge der Linse zunimmt. Pist der Wert von P für die D-Linie. Die chromatische Aberration einer Linse mit einer Länge Z größer als einem bestimmten Wert wird durch $K = m \cdot |\Delta P/P|$ ausgedrückt, worin m das Verhältnis (Z/P) der Länge der Linse Z zu der Länge der Halbwertsperiode der Linse (P) ist. Es wurde experimentell bestätigt, daß, falls K nicht mehr als 0,2 beträgt, die chromatische Aberration ausreichend klein ist, um die Linse zur Durchlassung von Bildern geeignet zu machen. Somit ergibt ein Versuch zur Verringerung der chromatischen Aberration einer Linse durch Verkleinerung des K -Wertes ein Verfahren, um praktisch das Problem der chromatischen Aberration zu lösen. Dadurch wird es möglich, die chromatische Gesamtaberration zu verringern, welche sowohl die chromatischen Längs- als auch chromatischen Seit-Aberrationen in Betracht zieht.

Außer der chromatischen Aberration gibt es noch weitere Erfordernisse, die eine Linse erfüllen muß. Eines hiervon ist das Erfordernis eines Öffnungswinkels. Damit die Grundforderung der Durchlassung eines Bildes einer gewünschten Größe mit der erforderlichen Helligkeit erfüllt wird, ist es notwendig, daß die Linse einen Öffnungswinkel von mindestens 10° besitzt. Falls andererseits der Öffnungswinkel der Linse 2θ ist, ist die Gleichung $\sin \theta = \sqrt{2} n_0 - 1$ gültig. In dieser Gleichung bedeutet n_0 den Brechungsindex an der optischen Achse und beträgt üblicherweise etwa 1,5 bis etwa 1,6. Das Symbol Δn gibt die Differenz zwischen dem

22 63 501

5

Refraktionsindex N_1 an der Umfangsoberfläche der Linse und dem Refraktionsindex N_2 an der optischen Zentralachse an. Es ergibt sich klar aus der vorstehenden Gleichung, daß der Öffnungswinkel der Linse 20 hauptsächlich durch den Wert Δn bestimmt wird und es ist, damit der Öffnungswinkel 20 mindestens etwa 10° beträgt, notwendig, daß Δn mindestens 0,003 beträgt.

Für die Linse ist weiterhin erforderlich, daß der Durchmesser größer als ein bestimmter Wert ist, da, falls der Durchmesser der Linse zu klein ist, die Linse nicht die zur Durchlassung eines optischen Bildes erforderliche Auflösungsstärke und Helligkeit hat. Aus diesem Grund muß die Linse einen Durchmesser von mindestens 0,2 mm, vorzugsweise mindestens 0,3 mm haben. Es ergibt keinen spezifischen Grund, eine obere Grenze für den Durchmesser der Linse aufzustellen, falls das Verhalten der Linse in Betracht gezogen wird. Da jedoch Linsen mit einem Durchmesser oberhalb von 3 mm schwierig nach dem Ionenaustauschverfahren herzustellen sind, wird die obere Grenze des Linsendurchmessers praktisch automatisch durch Herstellungsbeschränkungen bestimmt.

Weiterhin hat die Linse günstigerweise eine große Länge, da der Transmissionsabstand vorteilhafterweise bei größeren Längen der Linse zunimmt. Die Länge der Linse beträgt mindestens 5 cm und sehr bevorzugt mindestens 10 cm. Anders ausgedrückt ist die Länge Z der Linse mindestens $1/P$ oder mindestens 50mal so groß wie der Durchmesser der Linse.

Falls der Thalliumgehalt der optischen Achse einer thalliumhaltigen Linse erhöht wird, während der Thalliumgehalt an der Oberfläche der Linse praktisch bei 0 gehalten wird, nimmt der Wert a der Linse zu, und infolgedessen nimmt der Wert P ab. Der Absolutwert von $|AP|/P$ nimmt ab, wenn der Gehalt an Thallium erhöht wird. Falls beispielsweise der Thalliumgehalt an der optischen Achse der Linse bei 0,5 Mol-%, 2 Mol-%, 8 Mol-% und 16 Mol-% gehalten wird, betragen die Absolutwerte $|AP|/P$ 0,17, 0,07, 0,04 und 0,035. Selbst wenn der Thalliumgehalt an der optischen Achse um mehr als diesen Wert erhöht wird, nimmt der Absolutwert $|AP|/P$ nicht weiterhin ab. Da weiterhin das Glas zur Entglasung und ungünstigen Verfärbung neigt, kann der Thalliumgehalt nicht weiter erhöht werden. Sofern deshalb ein thalliumhaltiges Glas verwendet wird, ist der Absolutwert $|AP|/P$ schwierig auf einen Wert jenseits von 0,05 zu verringern.

Andererseits kann der K -Wert einer thalliumhaltigen Linse einer gegebenen Länge durch einen kleineren Thalliumgehalt verringert werden. Falls der Thalliumgehalt in der Gleichung $K = Z/P \times |AP|/P$ verringert wird, nimmt $|AP|/P$ in langsamem Ausmaß zu, und durch Verringerung des Thalliumgehaltes nimmt der Wert a und infolgedessen auch $1/P$ ab. Außerdem wird das Ausmaß der Abnahme von $1/P$ höher, als das langsame Ausmaß des Anstieges von $|AP|/P$. Obwohl es den Anschein hat, daß der K -Wert einer thalliumhaltigen Linse auf den gewünschten Wert durch Senkung des Thalliumgehaltes verringert werden kann, wird die Abnahme des Thalliumgehaltes durch eine Abnahme des Δn -Wertes begrenzt, und, um einen Δn -Wert von mehr als 0,003 zu erhalten, ist die Abnahme des Thalliumgehaltes begrenzt, und der Thalliumgehalt der optischen Achse der Linse kann nicht kleiner als 0,5 Mol-% gemacht werden.

Nachfolgend wird eine Linse mit einem Durchmesser von 1,0 mm, deren optische Achse einen Thalliumgehalt von 0,5 Mol-% hat und an deren Oberfläche die

6

gesamten Thalliumionen durch Kaliumionen ersetzt und abgehandelt. Diese Linse hat die kleinste chromatische Aberration unter den thalliumhaltigen Linsen. Die Linse hat einen Wert Δn von 0,003 und einen Wert $|AP|/P$ von 0,17. Der P -Wert dieser Linse läßt sich nach folgender Gleichung berechnen. Allgemein besteht die folgende Beziehung zwischen Δn , P und dem Radius R der Linse:

$$2P \cdot \Delta n = \pi \cdot N_0 \cdot R$$

Da N_0 etwa 1,5 bis etwa 1,6 beträgt, hat P etwa den Wert 26 mm, falls Δn den Wert 0,003 und R den Wert 0,5 mm haben.

Falls K in der Gleichung $K = Z/P \cdot |AP|/P$ von 0,2 beträgt, beträgt Z etwa 3 cm. Da K nicht mehr als 0,2 sein darf, haben Linsen mit einer größeren Länge als etwa 3 cm eine große chromatische Aberration und können nicht zur Durchlassung von optischen Bildern aus weißem Licht verwendet werden. Anders ausgedrückt, können die üblichen thalliumhaltigen Linsen mit einem Durchmesser von 1,0 mm keine Länge von mehr als etwa 3 cm haben, wenn sie eine verringerte chromatische Aberration beibehalten sollen.

Falls der Durchmesser der thalliumhaltigen Linse größer, beispielsweise 2,0 mm ist, beträgt ihr P -Wert etwa 52 mm entsprechend der gleichen Gleichung wie vorstehend. Damit der K -Wert nicht mehr als 0,2 ist, darf jedoch die Länge der Linse nicht mehr als etwa 6 cm sein.

Eine Linse mit einem Durchmesser von 1,0 mm, deren optische Achse einen Thalliumgehalt von etwa 1 Mol-% hat und an deren Oberfläche die gesamten Thalliumionen durch Kaliumionen ersetzt sind, hat einen P -Wert von 12,8 mm, einen Wert $|AP|/P$ von 0,10 und Δn von 0,012, und ihre Länge ist, um einen K -Wert von 0,2 zu erhalten, 2,6 cm.

Wie sich klar aus der vorstehenden Beschreibung ergibt, wird gemäß dem Stand der Technik, falls man versucht, thalliumhaltige Linsen mit brauchbarer chromatischer Aberration zu erhalten, die Länge der Linsen unvermeidlich begrenzt, und es war unmöglich, Linsen von ausreichenden Längen herzustellen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in den thalliumhaltigen Linsen die Werte $|AP|/P$ relativ groß sind.

Der Grund, weshalb die thalliumhaltigen Linsen einen derartig großen Wert $|AP|/P$ besitzen, liegt darin, daß die Dispersion eines thalliumreichen Glases an der optischen Achse sich relativ stark von der Dispersion eines alkalireichen Glases an der Umfangsoberfläche der Linse im Vergleich zu dem durch Ionenaustausch erhaltenen Refraktionsindexgradienten der Linse unterscheidet, d. h. der Differenz zwischen dem Refraktionsindex N_0 an der optischen Achse der Linse und dem Refraktionsindex N_1 an der Umfangsoberfläche der Linse ($N_0 - N_1$) oder Δn . Anders ausgedrückt, ist die Differenz der Abbe-Zahl des Glases an der optischen Achse und derjenigen des Glases an der Umfangsoberfläche im Vergleich zu Δn relativ groß.

Es wurde jetzt gefunden, daß beim Kontaktieren eines thalliumhaltigen Glases mit einer Quelle für Metallionen wie Natrium, Kalium, Lithium oder Rubidium zum Austausch der Cäsiumionen an der Oberfläche des Stabes gegen die Metallionen und auf Gleichmachung von Δn der Linsen mit dem Δn der beim vorstehenden Thallium-Alkaliionen-Austausch erhaltenen Linsen, die Abbe-Zahlen der Gläser an der optischen Achse und der Gläser an der Umfangsoberfläche weit kleiner sind als im Fall von thalliumhaltigen

7

22 63 501

Linse und daß deshalb Linse mit einer verringerten chromatischen Aberration mit einem sehr kleinen Wert $|\Delta P/P|$ erhalten werden können.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in einer lichtleitenden Glaslinse in Form einer sog. Gradientenlinse, bei der die chromatische Längs- und Seitenaberration minimalisiert werden soll.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt gemäß der Erfindung durch die Schaffung einer Glaslinse mit verringerter chromatischer Aberration und einem solchen Gradienten des Brechungsindex, daß der Brechungsindex durch die folgende Gleichung angegeben ist

$$N = N_0(1 - ar^2)$$

worin N den Brechungsindex in einem Abstand r von der Zentralachse der Linse im Querschnitt senkrecht zur Zentralachse, N_0 den Brechungsindex an der Zentralachse und a eine positive von der Wellenlänge abhängige Konstante angeben, wobei die Glaslinse einen Durchmesser von 0,2 bis 5 mm besitzt und die Differenz zwischen dem Brechungsindex der Umfangsoberfläche der Linse und dem Wert N_0 mindestens 0,003 beträgt, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zusammensetzung der Glaslinse an der Zentralachse 2 bis 30 Mol-% Ca_2O , 30 bis 98 Mol-% SiO_2 und 0 bis 30 Mol-% B_2O_3 mit der Maßgabe beträgt, daß $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ den Wert von 50 bis 98 Mol-% hat, und der andere Teil der Glaslinse eine solche Zusammensetzung besitzt, daß das Cäsium in der Masse mit mindestens einem der Metalle Natrium, Calcium, Lithium und Rubidium ionenaustauscht ist und die Konzentration der Cäsiumionen und der Metallionen in der Linse jeweils von der Zentralachse der Linse zu ihrer Umfangsoberfläche unter Ausbildung des Brechungsindexgradienten zunehmen und der Wert $|\Delta P/P|$ weniger als 0,05 beträgt, worin P den Wert π/λ bei der Wellenlänge der Differenz zwischen P für die C-Linie und P für die F-Linie angibt.

Die Glaslinse gemäß der Erfindung enthalten 2 bis 50 Mol-% Ca_2O , 30 bis 98 Mol-% SiO_2 und 2 bis 30 Mol-% B_2O_3 mit der Maßgabe, daß das Gesamtverhältnis von $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 50 bis 98 Mol-% an der Zentralachse beträgt. Gewünschtenfalls können noch weitere Komponenten enthalten sein. Die Cäsiumionenkonzentration der Glaslinse nimmt nach auswärts von der Zentralachse allmählich ab. Dieser Gradient der Cäsiumionenkonzentration kann durch Kontrahieren eines homogenen Glasstabes der vorstehenden Zusammensetzung mit einer Ionenquelle, welche mindestens ein Metallion aus der Gruppe von Lithium, Natrium, Kalium oder Rubidium enthält, beispielsweise ein geschmolzenes Salz des jeweiligen Metalls, vorzugsweise ein Nitrat, wie NaNO_3 oder KNO_3 oder Gemische von Sulfaten wie Gemische von K_2SO_4 und ZnSO_4 , an der Umfangsoberfläche des Glasstabes zum Austausch der in der Umgebung der Oberfläche des Glasstabes vorhandenen Cäsiumionen gegen die Metallionen bewirkt werden. Der Refraktionsindexgradient $N = N_0(1 - ar^2)$ wird praktisch aufgrund des Gradienten der Cäsiumkonzentration der hierdurch erhaltenen Linse induziert. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Linse gemäß der Erfindung praktisch frei von Thallium

ist. Variationen in der Verteilung dieser Ionen und der Verteilung des Refraktionsindex im Verlauf des Zeitraumes, während dessen der Glasstab in Kontakt mit der Metallionenquelle gebracht wird, werden

8

nachfolgend anhand der Fig. 1 und 4 beschrieben.

In Fig. 1 ist die Konzentration der Ionen im radialen Abstand von der Zentralachse in einem Querschnitt senkrecht zur Zentralachse des Stabes gezeigt. In der Anfangsstufe des Kontaktes erfolgt der Ionenaustausch in demjenigen Teil des Glasstabes, der nahe dessen Oberfläche liegt, und deshalb ist, wie durch die ausgezogene Linie 11 der Fig. 3 gezeigt, die Konzentration der Cäsiumionen in der Innenseite des Stabes zu diesem Zeitpunkt gleich der Konzentration vor dem Ionenaustausch im Bereich des Zentralkalles des Stabes, und sie nimmt abrupt zur Oberfläche an einem Teils sehr nahe der Oberfläche des Stabes ab. Die Konzentration der von der Ionenquelle in den Innenraum des Glasstabes diffundierenden Ionen, beispielsweise Kaliumionen, nimmt von der Oberfläche zum Innenraum ab, und am Zentralkall des Stabes ist die Konzentration der Kaliumionen 0, wie sich durch die gestrichelte Linie 11' der Fig. 3 zeigt.

Bei fortschreitender Kontaktzeit schreitet auch der Ionenaustausch zu dem Innenraum des Glasstabes fort; anders ausgedrückt, diffundieren die Kaliumionen weiter nach innerhalb. Die Konzentration der Cäsiumionen und Kaliumionen zu dem Zeitpunkt, wo die Kaliumionen praktisch die Mitte erreicht haben, sind durch die Kurven 12 und 12' der Fig. 3 gezeigt. Falls der Ionenaustausch weiter fortschreitet, erreichen die Konzentrationen der Cäsiumionen und Kaliumionen die durch 13 und 13' der Fig. 3 angegebenen Werte. Dadurch wird die Konzentration der Cäsiumionen in der Mitte des Stabes niedriger als vor dem Ionenaustausch, und die Konzentration der Kaliumionen in der Mitte des Stabes wird höher. Die Refraktionsindexverteilung des Glasstabes ist, wenn die Konzentration der Ionen bei den drei in Fig. 3 gezeigten Stufen liegen, durch die Kurven 11", 12" und 13" entsprechend den Cäsiumionenkonzentrationen 11, 12 und 13 der Fig. 3 jeweils in Fig. 4 angegeben. Die Refraktionsindexkurve 11" erfüllt die Gleichung $N = N_0(1 - ar^2)$ nicht, während die Kurven 12" und 13" diese Gleichung erfüllen.

Die geeignete Kontaktzeit wird somit so bestimmt, daß die Cäsiumionenkonzentration durch 12 und 13 und die Refraktionsindexverteilung durch 12" und 13" gezeigt wird. Eine zu lange Kontaktzeit ist ungünstig, da hierdurch der Gradient der Konzentration der Ionen und der Gradient des Refraktionsindex schwach wird und infolgedessen der notwendige Wert Δn (Differenz des Refraktionsindex zwischen dem Zentrum und der Oberfläche) nicht erhalten werden kann.

Falls der Glasstab vor der Ionenaustauschbehandlung Cäsiumionen und Alkaliionen, beispielsweise Natriumionen enthält, ergibt die Konzentration der Natriumionen üblicherweise ähnliche Kurven wie die Konzentration der Cäsiumionen 11, 12 und 13 infolge des Ionenaustausches. Da jedoch die Natriumionen und Kaliumionen größere Diffusionsgeschwindigkeiten als die Cäsiumionen besitzen, kann der Ionenaustausch zwischen den Natriumionen in dem Glasstab und den Kaliumionen aus der äußeren Ionenquelle stattfinden, nachdem der Gradient jeder Ionenkonzentration gebildet wurde. In diesem Fall wird der Gradient der Konzentration der Cäsiumionen praktisch beibehalten, während die Gradienten der Natrium- und Kaliumionenkonzentrationen teilweise flach werden können. Jedoch ändert sich der Refraktionsindex kaum durch einen Ionenaustausch zwischen Natrium und Kalium. Deshalb beeinflussen die Gradienten der Konzentrationen dieser Ionen kaum den Gradienten des Refraktions-

22 63 501

10

index der Linsen, und der Refraktionsindexgradient wird hauptsächlich durch den Gradienten der Konzentration der Cäsiumionen gebildet.

In zahlreichen Fällen ist die Konzentration der Cäsiumionen an der Umfangsoberfläche der Linsen gemäß der Erfindung praktisch 0, jedoch ist es insgesamt nicht notwendig, daß er 0 wird. Bisweilen läßt sich beispielsweise der Wert an durch Zusatz einer geringen Menge von Cäsiumionen zu der Metallionenquelle, die mit den Cäsiumionen im Glas auszutauschen ist, steuern, und in diesen Fällen wird die Konzentration der Cäsiumionen an der Umfangsoberfläche nicht 0.

Die Temperatur, bei der der homogene Glasstab mit der äußeren Ionenquelle kontaktiert wird, sollte mindestens 400°C betragen, damit die in dem Glasstab vorhandenen Cäsiumionen diffundieren und sich bewegen. Falls jedoch diese Temperatur zu hoch ist, zeigt das Glas eine Neigung zur Verformung, und infolgedessen überschreitet die Kontakttemperatur vorzugsweise einen Wert von 600°C nicht.

Die Linsen gemäß der Erfindung können nach einem Verfahren hergestellt werden, wobei ein Glasstab mit einem kreisförmigen Querschnitt und einem einheitlichen Refraktionsindex, welcher 2 bis 50 Mol-% Ca_2O , 30–98 Mol-% SiO_2 und 0–30 Mol-% B_2O_3 enthält, wobei das Gesamtverhältnis von $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 50 bis 98 Mol-% beträgt, der gewünschtenfalls noch andere Bestandteile enthalten kann, auf 400 bis 600°C mit einer Schmelze eines Salzes mindestens eines Metalls aus der Gruppe von Natrium, Kalium, Lithium oder Rubidium kontaktiert wird, so daß die nahe an der Oberfläche des Stabes vorhandenen Cäsiumionen gegen die Metallionen ausgetauscht werden und der Refraktionsindex an einem Teil näher zur Oberfläche des Stabes stärker verringert wird als der einheitliche Refraktionsindex. Bei den Linsen gemäß der Erfindung ist die Glaszusammensetzung an der Zentralachse in der vorstehend angegebenen Weise aus den nachfolgenden Gründen begrenzt. Die Menge an Ca_2O muß in einem Betrag von mindestens 2 Mol-% gehalten werden, um den gewünschten Refraktionsindexgradienten zu erhalten. Falls dessen Menge jedoch 50 Mol-% überschreitet, zeigt das Glas eine Neigung zur Entglasung und ist schwierig zu fabrizieren. Das SiO_2 muß in einer Menge von mindestens 30 Mol-% zur Verglasung gehalten werden. B_2O_3 stellt keinen wesentlichen Bestandteil dar, wird jedoch bevorzugt, da es den Schmelzpunkt des Glases erniedrigt. Mengen oberhalb von 30% sind ungeeignet, da eine derartige Menge an B_2O_3 Schwierigkeiten der Verglasung verursacht. Falls das Glas B_2O_3 enthält, ist es für Verglasungszwecke notwendig, daß die Gesamtmenge an SiO_2 und B_2O_3 mindestens 50 Mol-% beträgt. Das Glas kann gewünschtenfalls andere Bestandteile, wie Na_2O , K_2O und Rb_2O jeweils in Mengen von 0 bis 30 Mol-%, Li_2O in einer Menge von 0 bis 10 Mol-%, enthalten mit der Maßgabe, daß der Gesamtanteil an $\text{Ca}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ innerhalb des Bereiches von 2 bis 50 Mol-% liegt. Falls der Anteil an Li_2O den Wert von 10 Mol-% übersteigt, zeigt das Glas eine Neigung zur Entglasung, und falls die Gesamtmenge $\text{Ca}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ einen Wert von 50 Mol-% überschreitet, wird die Entglasung schwierig. Die mit den Cäsiumionen in dem Glas auszutauschenden Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Rubidiumionen haben einen kleineren Ionenradius als die Cäsiumionen, und deshalb können Zugspannungen an der Umfangsoberfläche der Glaslinse infolge des Ionenaustausches auftreten, so daß die optischen und

mechanischen Eigenschaften der Linse verschlechtert werden. Dieses Auftreten von Zugspannungen kann beispielsweise verhindert werden, wenn Natriumionen, die einen kleineren Ionenradius als die Kaliumionen, in das Glas als Na_2O einverleibt werden, falls die Kaliumionen gegen die Cäsiumionen ausgetauscht werden. Um die Witterungsbeständigkeit der Gläser zu verbessern, können ZnO , CaO oder MgO einverleibt werden. Falls der Beitrag an ZnO , CaO oder MgO oder die Gesamtmenge dieser Materialien zu groß ist, wird die Geschwindigkeit des Ionenaustausches langsam. Deshalb sollte die Gesamtmenge dieser Bestandteile einen Wert von 20 Mol-% nicht überschreiten.

Die Linsen gemäß der Erfindung werden bisweilen in innigem Kontakt mit weiteren optischen Komponententeilen, wie Linsen oder Prismen verwendet. In einem derartigen Fall ist es bisweilen günstig, daß der Refraktionsindex (Durchschnittswert) der Linsen gemäß der Erfindung nahe demjenigen der optischen Komponententeile liegt, um den Reflexionsverlust an der Grenzfläche zwischen der Linse gemäß der Erfindung und den optischen Komponententeilen auf ein Minimum zu halten. In diesem Fall kann der durchschnittliche Refraktionsindex der Linse durch Einverleibung von weniger als etwa 10 Mol-% mindestens eines der Materialien PbO , BaO , Al_2O_3 oder La_2O_3 in das Glas gesteuert werden.

Die bevorzugte Zusammensetzung der Glaslinse an ihrer zentralen Achse ist die folgende: 2 bis 15 Mol-% Ca_2O , 45–85 Mol-% SiO_2 und 0–30 Mol-% B_2O_3 , wobei der Gesamtanteil an $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 55–90 Mol-% beträgt, 0–30 Mol-% jeweils an Na_2O , K_2O und Rb_2O und 0 bis 10 Mol-% an Li_2O mit der Maßgabe, daß der Gesamtanteil an $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 2–40 Mol-% beträgt und der Gesamtanteil an $\text{Ca}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ einen Wert von 4 bis 50 Mol-% beträgt, und 2–20 Mol-% mindestens einer Komponente aus der Gruppe von ZnO , CaO , MgO , PbO , BaO und Al_2O_3 . Der Grund für diese Begrenzung der Zusammensetzung der Glaslinsen an ihrer Zentralachse ist der folgende: Falls das Verhältnis an Ca_2O 15 Mol-% übersteigt, wird die Witterungsbeständigkeit des Glases schlecht. Falls das Verhältnis an SiO_2 niedriger als 45 Mol-% ist, wird die Witterungsbeständigkeit des Glases schlecht und falls sie höher als 85 Mol-% ist, ist eine Schmelztemperatur oberhalb 1550°C erforderlich, und deshalb wird die Verarbeitbarkeit des Glases schlecht. Falls Na_2O , K_2O , Rb_2O und Li_2O in den vorstehend angegebenen Mengen enthalten sind, tritt der Vorteil ein, daß das Schmelzen und die Fabrikation des Glases leicht wird. Falls das Gesamtverhältnis dieser 4 Alkalioxide 40 Mol-% überschreitet, wird die Witterungsbeständigkeit des Glases schlecht. Falls weiterhin die Gesamtmenge an $\text{Ca}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ einen Wert von 50 Mol-% übersteigt, wird die Verglasung schwierig. Die Einverleibung von mindestens 2 Mol-% mindestens einer Komponente aus der Gruppe von ZnO , CaO , MgO , PbO , BaO , Al_2O_3 und La_2O_3 wird zur Verbesserung der Witterungsbeständigkeit der Gläser bevorzugt. Falls jedoch die Gesamtmenge 20 Mol-% übersteigt, wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Cäsiums während des Ionenaustausches niedriger und ist infolgedessen nicht günstig. Falls die Gesamtmenge an $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ mehr als 90 Mol-% beträgt, wird die Schmelztemperatur des Glases in ungünstiger Weise hoch.

Die am stärksten bevorzugte Zusammensetzung der

22 63 501

11

Glaslinsen gemäß der Erfindung an der Zentralachse ist die folgende: 3–7 Mol-% CaO , 55–75 Mol-% SiO_2 , eine Menge von Na_2O und/oder K_2O von 12–22 Mol-%, 4–10 Mol-% ZnO , während die Gesamtmenge an CaO , SiO_2 , Na_2O , K_2O und ZnO mindestens 95 Mol-% beträgt. Andere Bestandteile können in einer Menge von nicht mehr als 3 Mol-% enthalten sein. Der Grund für diese starke Bevorzugung ist der folgende: Damit die Linse mit dem günstigsten Brechungsindexgradienten ausgestattet wird, ist CaO vorzugsweise in einer Menge von mindestens 2 Mol-% enthalten. Falls jedoch der Wert 7 Mol-% überschreitet, zeigt sich eine Neigung zur Verschlechterung der Witterungsbeständigkeit der Gläser. Falls der SiO_2 -Gehalt niedriger als 55 Mol-% ist, wird die Witterungsbeständigkeit des Glases schlecht. Falls der Wert 75 Mol-% überschreitet, tritt die Neigung auf, daß die Schmelztemperatur zu hoch wird. Die Einverleibung von mindestens 12 Mol-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ bringt den Vorteil eines leichten Schmelzens und einer leichten Formung des Glases, jedoch wird, falls die Gesamtmenge dieser Metalloxide 25 Mol-% überschreitet, die Witterungsbeständigkeit des Glases schlecht. Falls ZnO in einer Menge von mindestens 4 Mol-% vorhanden ist, kann die Entglasung des Glases während des Ionenaustausches verhindert werden. Falls jedoch die Menge oberhalb 10 Mol-% liegt, tritt die Neigung auf, daß die Diffusion des Cäsiums während des Ionenaustausches gehemmt wird. Im Hinblick auf die Belbehaltung einer ausreichenden

12

Auflösungsstärke und Helligkeit haben die Linsen gemäß der Erfindung einen Durchmesser von 0,2 bis 5 mm, vorzugsweise mindestens 0,3 mm. Linsen mit einem Durchmesser von oberhalb 5 mm sind schwierig durch den Ionenaustausch herzustellen. Weiterhin muß bei den Linsen gemäß der Erfindung die Differenz zwischen dem Brechungsindex an der Umfangsoberfläche der Linse und dem Brechungsindex n_0 an der zentralen Achse mindestens 0,003 betragen, damit der zur Durchlassung optischer Bilder erforderliche Öffnungswinkel erfüllt wird. Weiterhin sind die Linsen gemäß der Erfindung durch die Tatsache gekennzeichnet, daß der Wert $|\Delta P|/P$, worin $|\Delta P|$ der Absolutwert der Differenz zwischen P_1 und P_2 ist, nicht mehr als 0,05 beträgt. Infolgedessen besitzen die Linsen gemäß der Erfindung die überlegene Eigenschaft, daß sie die chromatische Aberration markant im Vergleich zu den üblichen Linsen verringern. Die Länge der Linsen gemäß der Erfindung beträgt vorzugsweise mindestens 50 mm und stärker bevorzugt 100 mm.

Einige Beispiele der Linsen gemäß der Erfindung sind in den nachfolgenden Tabellen I und II hinsichtlich des Verhaltens angegeben.

Linsen, die eine Zusammensetzung an der Zentralachse derselben aus 2 bis 50 Mol-% CaO , Rest SiO_2 , besitzen und an deren Umfangsoberfläche sämtliche Cäsiumionen praktisch durch Kaliumionen ausgetauscht sind, haben die in Tabelle I angegebenen Werte von Δn und $\Delta P/P$, wobei R den Radius der Linse angibt.

Tabelle I.

Menge an CaO (Mol-%) an der Zentralachse	Δn	$\Delta P/P$	P/R
2	0,005	–0,0121	40,0
5	0,012	–0,0081	25,7
10	0,015	–0,0012	23,0
20	0,020	0,0020	19,9
50	0,032	0,0089	15,7

Linsen mit einer Zusammensetzung an der Zentralachse von 10 Mol-% CaO und 90 Mol-% SiO_2 , an deren Umfangsoberfläche die gesamten Cäsiumionen praktisch durch Rubidium, Lithium oder Natriumionen ausgetauscht sind, haben die in Tabelle II aufgeführten Werte von Δn und $\Delta P/P$.

Tabelle II

ausgetauschte Ionen mit den Cäsium- ionen	Δn	$\Delta P/P$	P/R
Rubidium	0,020	–0,0018	19,9
Lithium	0,021	–0,0074	19,4
Natrium	0,010	–0,0013	8,9

Gemäß Tabelle I hat eine Linse mit einem Gehalt von 5 Mol-% CaO einen Wert Δn von 0,012 und einen Wert $\Delta P/P$ von –0,0081. Falls der Durchmesser dieser Linse 1,0 mm beträgt, beträgt der Wert P , berechnet aus

$P/R = 25,7$, etwa 12,8 mm. Die chromatische Aberration K dieser Linse mit einem Radius von 0,5 mm und einer Länge von 20 cm beträgt 0,13, und eine Linse mit einem Radius von 0,5 mm, deren chromatische Aberration K gleich dem kritischen Wert 0,2 ist, hat eine Länge von etwa 32 cm. Wie vorstehend angegeben, bestimmt Δn den Öffnungswinkel der Linse, und bei einem größeren Wert Δn kann die Linse hellere Bilder durchlassen. Deswegen werden allgemein größere Werte für Δn bevorzugt. Gemäß der Erfindung kann Δn durch Erhöhung des CaO -Gehaltes der Linse an ihrer Zentralachse erhöht werden, und diese Erhöhung des Gehaltes an CaO ergibt einen Anstieg der chromatischen Aberration der Linse von einer Länge L . Diese Neigung ist die gleiche wie im Fall von TiO_2 . Falls deshalb die Länge der Linse relativ groß ist, beträgt der Wert Δn der Linse vorzugsweise 0,005 bis 0,025.

Es wurde bereits angegeben, daß, falls die Länge der Linse beträchtlich groß ist, die chromatische Aberration der Linse hauptsächlich vom K -Wert abhängig ist. Falls andererseits die Länge der Linse klein ist, insbesondere wenn die Länge der Linse kürzer als $P/2$ ist, wird die chromatische Aberration hauptsächlich durch Variation

22 63 501

13

lungen des Brennpunktstandes beeinflusst

Falls die Brennpunktstände f und N_0 für ein C-Linienlicht mit f_c und N_{0c} , die Brennpunktstände f und N_0 für das F-Linienlicht mit f_f und N_{0f} , die Länge der

$$\frac{df}{f} = \frac{dP}{P} \cdot \pi \cdot \frac{f}{P} \cdot \cos\left(\pi \cdot \frac{f}{P}\right) + \frac{dP}{P} \cdot \frac{AN_0}{N_0}$$

Eine übliche thalliumhaltige Glaslinse, die durch Behandlung eines Glasstabes aus 60 Mol-% SiO_2 , 15 Mol-% B_2O_3 , 24 Mol-% Na_2O und 1 Mol-% Tl_2O mit einem Kaliumsalz unter Ausbildung eines Tl_2O -Gehaltes von 1 Mol-% an der Zentralachse und Austausch der gesamten Thalliumionen durch Kaliumionen an der Umfangsoberfläche der Linse erhalten wurde, wurde hinsichtlich von df/f mit einer Linse gemäß der Erfindung verglichen, welche durch Behandlung eines Glasstabes mit 60 Mol-% SiO_2 , 15 Mol-% B_2O_3 , 20 Mol-% Na_2O und 5 Mol-% Cs_2O mit einem Kaliumsalz zur Ausbildung eines Cs_2O -Gehaltes von 1 Mol-% an der Zentralachse und Austausch der gesamten Cäsiumionen durch Kaliumionen an der Umfangsoberfläche der Linse erhalten wurde. Die Zusammensetzungen der Linsen wurden so gewählt, daß die P -Werte beider Linsen gleich waren. Die Durchmesser der beiden Linsen waren etwa 0,25 mm, so daß f etwa 3,1 mm beträgt. Die Werte für N_0 , die Abbe-Zahl V_0 an der Zentralachse, ΔN_0 , $\Delta N_0/N_0$ und $\Delta P/P$ dieser Linsen sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

	N_0	V_0	ΔN_0	$\Delta N_0/N_0$	$\Delta P/P$
Cäsiumglas	1,48	66	0,0073	0,0049	-0,008
Thalliumglas	1,49	50	0,0098	0,0066	-0,08

Falls die vorstehenden Werte in die vorstehende Gleichung eingesetzt werden, wird die folgende Aussage für das Cäsiumglas

$$\frac{\Delta f}{f} = -0,008 \cdot Z \cdot \cos Z - 0,008 - 0,005$$

und die folgenden Werte für das Thalliumglas

$$\frac{\Delta f}{f} = -0,08 \cdot Z \cdot \cos Z - 0,080 - 0,007$$

erhalten. Somit beträgt die chromatische Aberration $\Delta f/f$ mit der Länge der Linse 0,5, 1,0 bzw. 1,57 mm, wie in Tabelle IV gezeigt.

Tabelle IV

Länge der Linse (mm)	$\Delta f/f$ des Cäsiumglases	$\Delta f/f$ des Thalliumglases
0,5	-0,020	-0,160
1,0	-0,018	-0,138
1,57	-0,013	-0,087

Es ergibt sich aus Tabelle IV, daß die chromatische Aberration der Cäsiumglaslinsen gemäß der Erfindung

14

kleiner als diejenige von üblichen Thalliumglaslinsen ist, selbst wenn die Länge der Linse kleiner ist.

Ein weiterer Vorteil der Linsen gemäß der Erfindung liegt darin, daß, während die thalliumhaltigen Linsen eine große Absorption von Ultraviolettstrahlen aufgrund der Absorption der Thalliumionen besitzen, die cäsiumhaltigen Linsen gemäß der Erfindung nur eine kleine Absorption von Ultraviolettstrahlen haben und infolgedessen die Linsen gemäß der Erfindung zur Übermittlung von Ultraviolettstrahlen wirksam sind. Beispielsweise erlaubt eine 3 mm lange Linse mit einem Gehalt von 3 Mol-% bzw. 1 Mol-% an Thallium an ihrer Mittelachse die Durchlassung von 0% bzw. 75% eines Lichtes der Wellenlänge von 320 nm, während eine Linse gemäß der Erfindung mit einer Länge von 3 mm und einem Gehalt von 5 Mol-% Cäsium in der Mitte 98% eines Lichtes der Wellenlänge von 320 nm durchlassen kann.

Linsen mit einem Refraktionsindexgradienten können auch durch Kontaktierung eines Glasstabes, der Lithiumoxid anstelle von Cäsiumoxid enthält, mit einem Salz, welches Natrium-, Kalium- oder Rubidiumionen enthält, zum Austausch der nahe der Oberfläche des Glasstabes vorhandenen Lithiumionen, beispielsweise durch Natriumionen oder Kalium- oder Rubidiumionen hergestellt werden. Um jedoch einen großen Refraktionsindexgradienten zu erhalten, d. h. einen Wert Δn von mindestens 0,003, ist es notwendig, eine große Menge an Lithiumoxid in das Glas einzubauen. Glas mit einem Gehalt einer großen Menge an Lithiumoxid hat jedoch den Fehler, daß es zur Entglasung neigt und schwierig zu Stangenform zu fabricieren ist. Aufgrund der vorliegenden Erfindung zeigen sich diese Fehler nicht.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Ein Glasstab mit einem Durchmesser von etwa 1,2 mm und einer Länge von etwa 22 mm mit einem Refraktionsindex von 1,525 und mit einem Gehalt von 59% SiO_2 , 18% Cs_2O , 14% Na_2O und 9% ZnO , jeweils auf das Gewicht bezogen, (71,0% SiO_2 , 4,6% Cs_2O , 16,3% Na_2O und 8,1% ZnO , bezogen als Mol) wurde in ein Bad von geschmolzenem Kaliumnitrat, das bei 560°C gehalten wurde, während etwa 120 Stunden eingetaucht.

Um die Zersetzung des Kaliumnitrats bei hohen Temperaturen zu verhindern, war das geschmolzene Bad in einem verschließbaren Gefäß enthalten, und das Gefäß war verschlossen. Das geschmolzene Bad wurde bei der hohen Temperatur durch eine außerhalb des Gefäßes angebrachte Heizvorrichtung gehalten. Durch diese Eintauchung wurden die nahe der Oberfläche des Glasstabes befindlichen Natriumionen und Cäsiumionen durch Kaliumionen im geschmolzenen Bad ausgetauscht. Die Natriumionen und Cäsiumionen nahe der Oberfläche des Glasstabes wurden in dem geschmolzenen Salzbad aus der Oberfläche des Glasstabes herausgelöst, und die in dem geschmolzenen Salz

22 63 501

15

vorhandenen Kaliumionen diffundierten in den Glasstab. Infolgedessen hatten im Inneren des Glasstabes die Calciumionen und Natriumionen eine allmählich von der Mittelachse zu der Oberfläche abnehmende Konzentration, und die Kaliumionen nahmen allmählich von der Zentralachse zu der Oberfläche zu. Dies wurde durch einen Elektronenmikroskopischen Röntgenstrahlanalysator bestätigt. Es wurde durch ein Refraktionsindexmeßgerät festgestellt, daß durch die Konzentrationsverteilungen der Calciumionen und Kaliumionen der Refraktionsindex kontinuierlich von der optischen Achse des Glasstabes zu der Oberfläche praktisch entsprechend dem Quadrat des Abstandes von der Zentralachse abnahm. Da die Oberflächenschicht in etwa 0,1 mm Tiefe des Glasstabes geringfügig von dieser Refraktionsindexverteilung abwich, wurde die Oberflächenschicht durch Eintauchung des Glasstabes in eine wässrige Lösung mit 1 Gew.-% Flußsäure entfernt. Der Glasstab, der nach der Entfernung der Oberflächenschicht einen Durchmesser von etwa 1,0 mm hatte, wurde an beiden Endflächen geschnitten und poliert, so daß eine stabartige Linse mit einer Länge von 20 cm erhalten wurde.

Diese stabartige Linse hatte die gleiche Zusammensetzung an ihrer Zentralachse wie der ursprüngliche Glasstab und hatte einen Refraktionsindex von 1,515 an ihrer Zentralachse und von 1,525 an ihrer Umfangsoberfläche. Der Gradient des Refraktionsindex betrug etwa

16

0,021 mm⁻¹ angegeben als Wert n . Die Abbe-Zahl des Glases an seiner mittleren Achse betrug 56,64 und die Abbe-Zahl des Glases an seiner Umfangsoberfläche betrug 56,40. Die Werte P und A/P der Linse betrugen 14 mm bzw. $\sim 0,9038$.

Wenn ein Bild eines Gegenstandes unter Anwendung dieser Linse beobachtet wurde, wurde festges. eilt, daß es kaum eine verringerte chromatische Aberration zeigte. Die chromatische Aberration K dieser Linse mit einer Länge von 20 cm betrug 0,06. Die Länge einer Linse, die einen kritischen Wert K von 0,2 entspricht, beträgt etwa 20 cm.

Beispiele 2 bis 14

Bei jedem Versuch wurde ein Glasstab mit einem Durchmesser von etwa 1,2 mm und einer Länge von etwa 22 cm und den verschiedenen, in Tabelle V angegebenen Zusammensetzungen und Refraktionsindizes unter den in Tabelle VI angegebenen Bedingungen unter Anwendung eines geschmolzenen Bades aus KNO_3 oder NaNO_3 als Ionenaustauschbad nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 behandelt. Dadurch wurde eine Vielzahl von stabartigen Linsen mit einer Länge von 20 cm und einem Durchmesser von etwa 1,0 mm hergestellt. Die Eigenschaften dieser stabartigen Linsen sind in Tabelle VII angegeben. Zum leichteren Vergleich sind die in Beispiel 1 aufgeführten Werte ebenfalls in den Tabellen V, VI und VII erhalten.

22 63 501

17

18

Tabelle V

Zusammensetzungen (Mol-%) der Gläser vor dem Ionenaustausch und deren Refraktionsindizes

Zusammensetzung	Beispiele	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂		71,0	64,5	65,7	68,5	73,1	56,5	76,4	86,2	52,0	73,8	68,0	50,0	30,0	40,0
CaO		4,6	6,9	14,0	4,9	2,3	14,1	9,8	2,6	18,5	5,2	2,0	30,0	3,0	4,0
Na ₂ O		16,3	15,6	15,9	11,0	12,3	4,7			16,8		20,0		22,0	21,0
K ₂ O															
Li ₂ O															
Rb ₂ O					11,5						7,8				
ZnO		8,1						4,9	4,0				4,0		
CaO					4,1					12,7		8,0	16,0	15,0	5,0
MgO											13,2				
PbO						13,9									
B ₂ O				4,4											
Al ₂ O ₃															
B ₂ O ₃							6,1	8,3	7,1						
Refraktionsindex		1,535	1,603	1,558	1,531	1,550	1,513	1,512	1,412	1,558	1,535	1,524	1,5918	1,5647	1,5394
SiO ₂ + B ₂ O ₃		71%	64,5	65,7	68,5	73,1	75,1	76,4	86,2	52	73,8	2,0	30,0	30,0	30,0

22 63 501

19

20

1. A 311-971

[illegible]

22 03 501

Tabelle VII

Verhalten der Linsen

Beispiele:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Abbe-Zahl in der Zentralscheibe	56,64	41,77	51,58	57,71	60,46	63,17	61,92	63,90	53,96	60,68				
Abbe-Zahl an der Einfallsoberfläche	56,40	41,43	50,00	56,61	59,34	62,22	60,65	63,45	52,18	59,53				
Refraktionsindex in der Mitte	1,515	1,602	1,558	1,531	1,485	1,513	1,512	1,492	1,559	1,535	1,524	1,5915	1,564	
Refraktionsindex an der Oberfläche	1,525	1,590	1,535	1,512	1,475	1,488	1,497	1,487	1,533	1,522	1,5194	1,5918	1,5638	
n (mm ⁻¹)	0,024	0,023	0,041	0,035	0,019	0,046	0,028	0,009	0,045	0,024	0,007	0,01	0,0025	
P (mm)	14	15	11	12	16	10	13	23	11	15	23,3	18,8	24,9	
$J P P$	-0,0036	-0,0046	0,0006	-0,0025	-0,0015	-0,0030	0,0003	0,0010	0,0030	0,0015	-0,0042	-0,0033	0,0063	
K der Linsen mit einer Länge von 20 cm	0,054	0,052	0,016	0,047	0,019	0,053	0,0305	0,0087	0,152	0,021	0,0031	0,0593	0,0423	
Länge einer Linse (mm), die einen Wert $K = 0,2$ ergibt	64	64	235	86	216	69	993	460	25	195	496	87	92	

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

ZEICHNUNGEN BLATT 2

Nummer 2263501
Int. Cl.³ G02D 3/00
Veröffentlichungstag 25 August 1983

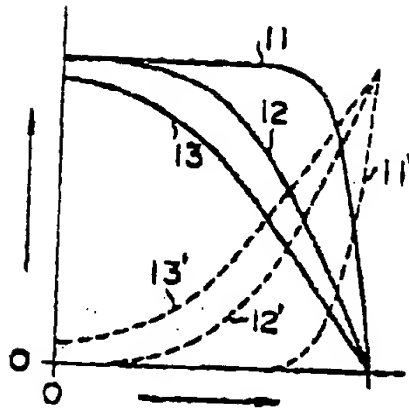


Fig. 3

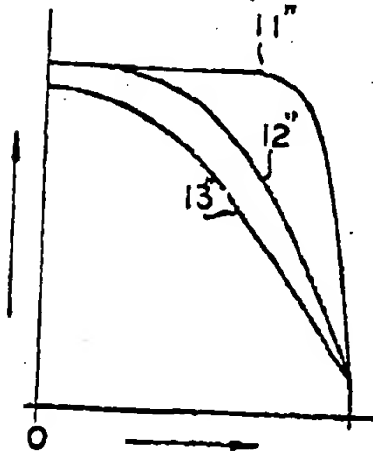


Fig. 4

CT
PR
AP
IC
FN
KORR

87.11.20 87SU-364435
87.11.20 87SU-364435
C03C-013/00

REM 12 3
AN
TI

AB

Corning
Rum. datum
25.03.94

yy

95-329785/43

Optical amplifier glass which is dopable with erbium oxide - is ion-exchanged in molten thallium salt bath is alkali silicate where lead oxide and phosphorus pentoxide replace boric oxide to improve spectroscopic properties.

(EP-673892-A)

A base glass compsn. of (wt.%, oxide basis) 38-67 SiO₂, 0-20 Na₂O, 0-25 K₂O (15-30 Na₂O + K₂O), 0-7 BaO, 1.5-4.5 Al₂O₃, 1.5-8 ZnO, 0-1 Li₂O, 0-37 PbO and 0-5 P₂O₅ (5-37 PbO + P₂O₅) has ion exchange properties suited to the prodn. of optical signal amplifiers for operation at 1.5 micron, is free of B₂O₃, is dopable with up to 5 wt.% Er₂O₃ and has good spectroscopic properties. Also claimed is a method of making an optical amplifier by: (i) forming a disk or wafer of the above glass having a T_g below 500deg. C, (ii) selectively masking the surface of the body against ion exchange, and (iii) exposing the masked body to a molten thallium salt bath at 350-450deg. C. to integrate an optical fibre into the glass body.

ADVANTAGE - The inclusion of PbO and/or P₂O₅ enables B₂O₃ to be omitted so that the strong degrading effect thereof on the spectroscopic effects in a doped glass can be avoided. (Dwg.0/2)
L01 L03

(CORG) CORNING INC
LABORDE P

5

9

EP-673892-A2	95.09.27 (9543)	9p	E	C03C-003/097
AU9514830-A	95.10.05 (9547)		E	C03C-003/105
JP07291652-A	95.11.07 (9602)	6p		C03C-003/085
US5475528-A	95.12.12 (9604)	6p	E	C03C-013/04
CA2142650-A	95.09.26 (9604)		E	C03C-004/18

DE FR GB IT NL

94.03.25 94US-217734

95.03.06 95EP-103139 95.03.15 95AU-014830 95.03.23
95JP-088610 94.03.25 94US-217734 95.02.16
95CA-142650

C03C-003/062 C03C-003/085 C03C-003/097 C03C-003/105
C03C-004/18 C03C-013/04 C03C-021/00 G02B-006/00
G02F-001/35 H01S-003/16 H01S-003/17

DC
AN
PA
IN
NP
NC
PN

LA
DS
CT
PR
AP

IC

FN
KORR